

1/9/2  
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013894581  
WPI Acc No: 2001-378794/ 200140  
XRAM Acc No: C01-115907

Polymer latex for producing rubber modified styrene resin, has polyorganosiloxane and (co)polymer which has monomeric unit having acid radical, (meth)acrylic acid alkyl ester unit and other copolymerizable monomers

Patent Assignee: MITSUBISHI RAYON CO LTD (MITR )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2001114808	A	20010424	JP 99300200	A	19991021	200140 B

Priority Applications (No Type Date): JP 99300200 A 19991021

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2001114808	A	9	C08F-002/44	

Abstract (Basic): JP 2001114808 A

NOVELTY - Polymer latex comprises 1-90 weight parts of polyorganosiloxane (A) and 10-99 wt.pts of polymer or copolymer (B). The polymer or copolymer (B) contains 5-100 weight percent of monomeric unit containing acid radical, 0-95 wt.% of (meth)acrylic acid alkyl ester unit and 0-50 wt.% of other copolymerizable monomeric units. (A) and (B) are blended into 100 wt.pts to form composite.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for rubber latex which contains 0.01-10 wt.pts of polymer latex containing acid radical for 100 wt.pts of synthetic rubber latex.

USE - Useful for producing rubber modified styrene resin.

ADVANTAGE - The rubber-like polymer latex having high shock resistance and design property, is produced in large amounts. The grain size of synthetic rubber latex is enlarged moderately, and the amount of residual small grain is reduced easily.

pp; 9 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Component: The (meth)acrylic acid alkyl ester unit comprises 1-12C alkyl. Preferred Synthetic Rubber Latex: The synthetic rubber latex is diene and/or acrylic group rubber latex.

Title Terms: POLYMER; LATEX; PRODUCE; RUBBER; MODIFIED; STYRENE; RESIN; CO; POLYMER; MONOMERIC; UNIT; ACID; RADICAL; METHO; ACRYLIC; ACID; ALKYL; ESTER; UNIT; MONOMER

Derwent Class: A12; A14; A26

International Patent Class (Main): C08F-002/44

International Patent Class (Additional): C08F-002/22; C08F-220/10; C08L-009/00; C08L-033-02

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-C04A; A04-F06A; A06-A00A; A07-B01

Polymer Indexing (PS):

<01>  
\*001\* 018; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76  
D88; H0000; H0011-R; S9999 S1025 S1014; S9999 S1503 S1456; P1741 ;  
P1752

\*002\* 018; G0022-R D01 D51 D53 G0340-R G0339 G0260 G0022 D12 D10 D26 D58  
D63 F41 F89 G0384-R; H0124-R; H0022 H0011; H0033 H0011; S9999 S1025  
S1014; S9999 S1503 S1456; P0088  
\*003\* 018; P1445-R F81 Si 4A; S9999 S1025 S1014; S9999 S1503 S1456  
\*004\* 018; G0817-R D01 D51 D54; H0000; H0011-R; H0124-R; S9999 S1025  
S1014; S9999 S1503 S1456  
\*005\* 018; ND04; K9745-R; B9999 B5209 B5185 B4740

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-114808

(P2001-114808A)

(43)公開日 平成13年4月24日(2001.4.24)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 08 F 2/44		C 08 F 2/44	C 4 J 0 0 2
2/22		2/22	4 J 0 1 1
220/10		220/10	4 J 1 0 0
C 08 L 9/00		C 08 L 9/00	
// (C 08 L 9/00		(C 08 L 9/00	

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平11-300200	(71)出願人 000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都港区港南一丁目6番41号
(22)出願日	平成11年10月21日(1999.10.21)	(72)発明者 中井 義博 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内
		(72)発明者 横浜 久哉 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内
		(74)代理人 100064908 弁理士 志賀 正武 (外7名)
		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸基含有重合体ラテックス及びそれにより粒径肥大化されたゴムラテックス

(57)【要約】

【課題】 適度に粒径が肥大化されて、高い耐衝撃性と意匠性を発揮するゴム状重合体(ラテックス)、およびそれを可能ならしめる酸基含有重合体ラテックスであつて、生産性ないし工業性に優れ、しかも、肥大化されない小粒子径ゴムラテックスが殆ど残らないラテックス。

【解決手段】 ポリオルガノシロキサン(A)1~90重量部の存在下に、酸基を含有する単量体単位5~100重量%、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位0~95重量%、その他の共重合可能な単量体単位0~50重量%からなる重合体または共重合体(B)10~99重量部((A)+(B)=100重量部)が複合化している酸基含有重合体ラテックス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオルガノシロキサン（A）1～90重量部の存在下に、酸基を含有する単量体単位5～100重量%、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単位0～95重量%、その他の共重合可能な単量体単位0～50重量%からなる重合体または共重合体（B）10～99重量部（（A）+（B）=100重量部）が複合化していることを特徴とする酸基含有重合体ラテックス。

【請求項2】 前記（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、炭素数が1～12のアルキル基を有するものであることを特徴とする請求項1記載の酸基含有重合体ラテックス。

【請求項3】 合成ゴムラテックス100重量部（固形分として）に対し、請求項1記載の酸基含有重合体ラテックスが固形分として0.01～10重量部が添加されて粒径肥大化されたゴムラテックス。

【請求項4】 前記合成ゴムラテックスが、ジエン系ゴムラテックス、アクリル系ゴムラテックスまたはそれらの混合物であることを特徴とする請求項3記載のゴムラテックス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、合成ゴムの肥大化に適した酸基含有重合体ラテックス、およびこれによって粒径肥大化されたゴムラテックスに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、熱可塑性樹脂、例えばスチレンーアクリロニトリル共重合樹脂、 $\alpha$ -メチルスチレンーアクリロニトリル共重合樹脂、スチレンーアクリロニトリルフェニルマレイミド共重合樹脂等は、これらの樹脂と相溶性を付与させるような単量体をゴム状重合体にグラフト重合して得られるグラフト重合体を配合し、ABS樹脂、ASA樹脂等に代表される耐衝撃性を付与させた材料として、世の中で広く使用されている。これらのゴム強化樹脂に用いられるゴム状重合体の分散粒子径にはその用途に応じて適正な領域が存在し、小さすぎれば耐衝撃性を発現することはできず、また大きすぎても同様であるばかりでなく、樹脂の光沢や着色性等の意匠性が損なわれる。そのため、一般的には150～400nm程度のゴム状重合体の分散粒子径が採用されることが多い。乳化重合にて得られるゴム状重合体（ラテックス）の分散粒子径はその製造時間と密接に関係する。例えば、300nmを越えるようなジエン系ゴムラテックスを乳化重合で直接製造しようとすれば数十時間以上の時間を要し、極めて生産性が悪く、工業的な見地からは明らかに不利である。そのような低い生産性を改善する目的で行われたのが、150nm未満の比較的小さなゴム状重合体ラテックスを前もって製造し、これを何らかの方法で平均粒子径で150～400nmのゴム状重合体とする、いわゆる「肥大化」という手法である。こ

のような肥大化の手法として、特公昭42-3112号公報や特公平2-9601号公報には、酸化合物を合成ゴムラテックスに添加する方法が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの方法であると、凝解物の発生を避けるためにラテックスが希薄になり生産性が低くなるという問題がある。また、特公昭56-45921号公報、特開平1-126301号公報、特開平3-212401号公報、特開平8-59704号公報等に、酸基を含有したジエンまたはアクリル系酸基含有重合体ラテックスを小粒子合成ゴムラテックスの製造中または製造後に添加することで、粒子径を肥大化するゴムラテックスの製造方法が開示されている。しかし、いずれの方法でも、肥大化されない小粒子径ゴムラテックスが多く残存するという問題があった。

【0004】 本発明は前記課題を解決するためになされたもので、適度に粒径が肥大化されて、高い耐衝撃性と意匠性を発揮するゴム状重合体（ラテックス）、およびそれを可能ならしめる酸基含有重合体ラテックスであつて、生産性ないし工業性に優れ、しかも、肥大化されない小粒子径ゴムラテックスが殆ど残らないラテックスを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、ポリオルガノシロキサン存在下で酸基を有する単量体を必須成分とする単量体または単量体混合物を重合させてなる酸基含有重合体ラテックスを用いることによって上記課題を解決できることを見出し本発明に到達した。即ち本発明の酸基含有重合体ラテックスは、ポリオルガノシロキサン（A）1～90重量部の存在下に、酸基を含有する単量体単位5～100重量%、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単位0～95重量%、その他の共重合可能な単量体単位0～50重量%からなる重合体または共重合体（B）10～99重量部（（A）+（B）=100重量部）が複合化していることを特徴とするものである。ここで、（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、炭素数が1～12のアルキル基を有するものが望ましい。本発明の粒径肥大化されたゴムラテックスは、合成ゴムラテックス100重量部（固形分として）に対し、上記酸基含有重合体ラテックスが固形分として0.01～10重量部が添加されてなるものである。ここで、合成ゴムラテックスとしては、ジエン系ゴムラテックス、アクリル系ゴムラテックスまたはそれらの混合物が望ましい。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明に用いられるポリオルガノシロキサン（A）としては、特に限定されるものではないが、好ましくはビニル系重合性官能基を含有するポリオルガノシロキサンである。さらに好ましくは、ビニル重合性官能基含有シロキサン単位0.3～3モル%及び

ジメチルシロキサン単位 9.7 ~ 99.7 モル%からなり、さらに 3 個以上のシロキサン結合を有するケイ素原子がポリジメチルシロキサン中の全ケイ素原子に対し 1 モル%以下からなるポリオルガノシロキサンである。上記ポリオルガノシロキサンの製法としては、例えば、ジメチルシロキサンとビニル重合性官能基含有シロキサンからなる混合物、またはさらに必要に応じてシロキサン系架橋剤を含む混合物を乳化剤と水によって乳化させたラテックスを、高速回転による剪断力で微粒子化するホモミキサー、高圧発生機による噴出力で微粒子化するホモジナイザー等を使用して微粒子化した後、酸触媒を用いて高温下で重合させ、次いでアルカリ性物質により酸を中和する方法等が挙げられる。重合に用いる酸触媒の添加方法としては、シロキサン混合物、乳化剤および水とともに混合する方法、シロキサン混合物が微粒子化した乳化物を高温の酸水溶液中に一定速度で滴下する方法等があるが、ポリオルガノシロキサンの粒子径制御のし易さを考慮すると、シロキサン混合物が微粒子化した乳化物を高温の酸水溶液中に一定速度で滴下する方法が好ましい。

【0007】ポリオルガノシロキサンの製造に用いるジメチルシロキサンとしては、3員環以上のジメチルシロキサン系環状体が挙げられ、3~7員環のものが好ましい。具体的にはヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等が挙げられる。これらは単独でまたは二種以上混合して用いられる。また、ビニル重合性官能基含有シロキサンとしては、ビニル重合性官能基を含有し、かつジメチルシロキサン結合を介して結合しうるものであり、ジメチルシロキサンとの反応性を考慮するとビニル重合性官能基を含有する各種アルコキシラン加工物が好ましい。具体的には、 $\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルエトキシジメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシランおよび $\delta$ -メタクリロイルオキシブチルジエトキシメチルシラン等のメタクリロイルオキシシロキサン、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン等のビニルシロキサン、 $p$ -ビニルフェニルジメトキシメチルシラン、さらに $\gamma$ -メルカブトプロピルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メルカブトプロピルトリメトキシシラン等のメルカブトシロキサンが挙げられる。なお、これらビニル重合性官能基含有シロキサンは、単独でまたは二種以上の混合物として用いることができる。シロキサン系架橋剤としては、3 官能または 4 官能のシラン系架橋剤、例えばトリメトキシメチルシラン、トリエトキシジフェニルシ

ラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン等が用いられる。ポリオルガノシロキサン (A) の使用量としては、酸基含有重合体ラテックス ((A) + (B) = 100 重量部) 中に 1~90 重量部であり、好ましくは 3~80 重量部である。1 重量部未満であると本発明の主旨である肥大化されない小粒子径ゴムラテックス残存量が多くなり、90 重量部を越える場合には必然的に酸基を含有する単量体単位の割合が低下してしまうために、肥大化能力を示さなくなる。

【0008】用いる酸基を含有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびクロトン酸等が挙げられ、特にアクリル酸またはメタクリル酸が好ましい。これらは単独でもしくは二種以上を併用できる。(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、炭素数 1~12 のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルが望ましい。そのような(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸またはメタクリル酸と炭素数が 1~12 の直鎖或いは側鎖を有するアルコールのエステルが使用される。例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-t-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-t-ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル等が使用でき、特にアルキル基の炭素数 1~8 のものが好ましい。これらは単独ではなく 2 種以上を組み合わせて使用することができる。その他の共重合可能な単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアノ化ビニル系単量体、その他メタクリル酸アリル、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、トリメリット酸トリアリル等の二以上の重合性官能基を有する化合物等が挙げられ、これらは単独または二種以上を併用して使用できる。

【0009】これら重合性単量体の使用量としては、重合体または共重合体 (B) ((A) + (B) = 100 重量部中 9.9~10 重量部) 100 重量%中に、酸基を含有する単量体単位 5~100 重量%、さらに好ましくは 8~90 重量%、炭素数 1~12 のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位 0~95 重量%、その他の共重合可能な単量体単位 0~50 重量% である。酸基を含有する単量体単位の割合が 5 重量%未満であった場合には肥大化能力がほとんどなくなる。ここでいう「複合化」とはポリオルガノシロキサンに対し、酸基を含有する単量体を必須成分とした重合体がミクロレベルで絡みあつた、もしくは互いに化学的に結合を持

った状態を指すものである。よって、化学的結合を有していてもいなくとも良い。

【0010】酸基含有重合体ラテックスの製造方法は、特にどのような方法でも構わないが、肥大化がラテックス同士の混合によりなされることから、ポリオルガノシロキサンラテックスに酸基を含有する単量体を必須成分とする単量体または単量体混合物を乳化重合させることができが好ましい。乳化重合で使用される乳化剤としては、スルホン酸系あるいは硫酸エステル系の乳化剤が用いられ、特に、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウムが好ましい。これらは単独または二種以上を組み合わされて使用できる。また、上記スルホン酸系あるいは硫酸エステル系乳化剤以外に、補助的にオレイン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ロジン酸のアルカリ金属塩、アルケニルコハク酸のアルカリ金属塩等で例示されるカルボン酸系の乳化剤の使用も可能である。これらは単独または二種以上を組み合わされて使用できる。これら乳化剤の使用量は、ポリオルガノシロキサンと単量体（混合物）との合計100重量部に対し、0.05～5重量部の間で使用される。乳化剤使用量はポリオルガノシロキサンの乳化に使用されていたものを含んだ量である。乳化剤の使用方法としては、重合初期に全量を一括仕込してもよいし、一部を初期に使用し、残りを重合中に間欠的あるいは連続的に追加しても良い。乳化剤やその使用方法によって、酸基含有重合体ラテックスの粒子径を、ひいては粒径肥大されたゴムラテックスの粒子径に影響を及ぼすため、適正な量および使用方法を選択する必要がある。重合に用いる重合開始剤は、熱分解型の開始剤やレドックス型の開始剤等が使用できる。熱分解型開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられ、レドックス型開始剤としては、クメンハイドロパーオキシドに代表される有機過酸化物—ロンガリット—鉄塩等の組み合わせが例示される。これらは単独または二種以上を併用して使用することができます。これら以外にも、分子量を調整するために $t$ -ドデシルメルカプタンや $n$ -オクチルメルカプタン等のメルカプタン類やテルピノレン、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー等の連鎖移動剤を使用したり、pHを調節するためにアルカリや酸、減粘剤として電解質を添加することもいっこうに差し支えない。

【0011】酸基含有重合体ラテックス製造に際し、ポリオルガノシロキサンや単量体（混合物）を供給する方法には特に制限はなく、各々の全量を一括で仕込んで重合させても良いし、一部を先仕込みしておき、残りを連続または断続的に系内に供給、または全量を連続または断続的に供給しても良い。ただし、これら供給方法によつて酸基含有重合体ラテックスの粒子径を、ひいては粒径肥大されたゴムラテックスの粒子径に影響を及ぼす

ため、適正な使用方法を選択する必要がある。特に好ましくは、ポリオルガノシロキサンの全量を予め仕込み、これに単量体（混合物）の全量を連続または断続的に供給して重合させる方法が好ましい。

【0012】本発明の酸基含有重合体ラテックスで肥大化処理可能な小粒子合成ゴムラテックスとしては、合成樹脂の製造に適しない重量平均粒子径が150nm未満のゴムラテックスとしてはどのようなものでも構わないが、例えば、ポリブタジエンゴムラテックス、ブタジエンースチレン共重合体ラテックス（SBR）、アクリル酸エステル系ゴムラテックス、ブタジエンーアクリル酸エステル共重合ラテックス、アクリロニトリルブタジエン共重合ラテックス（NBR）、クロロブレンゴムラテックス、イソブレンゴムラテックス、エチレンーブロピレンゴムラテックス（EPR）、エチレンーブロピレンジエン系ゴムラテックス（EPDM）等が例示される。優れたABS樹脂やASA樹脂材料を製造するというその工業的な見地から、ジエン系ゴムラテックス、アクリル系ゴムラテックスまたはそれらの混合物が良く、具体的には、ポリブタジエンゴムラテックス、ブタジエンースチレン共重合体ラテックス（SBR）、アクリル酸エステル系ゴムラテックス、ブタジエンーアクリル酸エステル共重合ラテックスが好ましい。用いられる小粒子合成ゴムラテックスの粒子径としては、肥大化処理の工業的意味合いから、大粒子なゴムラテックスを予め製造する意義は薄いため、その重量平均粒子径は150nm以下が好ましい。より好ましくは120nm以下である。150nmを越える場合には、工業的価値が失われるだけでなく、肥大化し難くなる。

【0013】肥大化処理された合成ゴムラテックスを得る方法としてはどのようなものでも構わないが、例えば、攪拌下で小粒子ゴムラテックスに対して酸基含有重合体ラテックスを一括または滴下、断続的に添加する方法、合成ゴムラテックスと酸基含有共重合体ラテックスを同時または時期を変動させながら混合する方法、攪拌下で酸基含有重合体ラテックスに対して小粒子ゴムラテックスを一括または滴下、断続的に添加する方法、小粒子合成ゴムラテックスの重合製造中に酸基含有共重合対ラテックスを添加する方法等が例示される。その中でも、攪拌下で小粒子ゴムラテックスに対して酸基含有重合体ラテックスを一括または滴下、断続的に添加する方法がより好ましい。酸基含有重合体ラテックスは、合成ゴムラテックス100重量部（固形分として）に対し、固形分として0.01～10重量部添加することが望ましい。0.01重量部未満であると、肥大化が十分に進行せずに目的とする大きな粒子径を有するゴムラテックスを得ることができなくなる。また、10重量部よりも多いと肥大化ラテックスのpHが低下し、ラテックスが不安定になる傾向にある。本発明の主旨は、ゴムラテックスの粒子径肥大化処理を容易にし、かつ、樹脂材料の

品質面から肥大化せずに残存した小粒子を低減することにある。150 nm以下の残存小粒子量としては、15%以下が好ましく、より好ましくは10%以下である。15%を越える場合にはゴム変成樹脂材料の耐衝撃性が不十分であったり、また成形加工性が悪化する等の問題がある。当該発明による酸基含有重合体ラテックスおよびそれにより粒径肥大化された合成ゴムラテックスは、ハイインパクトポリスチレン（HIPS）系樹脂、ABS系樹脂、ASA系樹脂、AES（アクリロニトリル-E PDM-スチレン）系樹脂、ACS（アクリロニトリル-塩素化ポリエチレン-スチレン）系樹脂等のスチレン系樹脂の製造、ゴム強化MS（メタクリル酸メチル-スチレン）系樹脂、ゴム強化PMMA（メタクリル酸メチル-スチレン）系樹脂、

脱イオン水（以下単に水と略記）

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

ドデシルベンゼンスルホン酸

オクタメチルシクロテトラシロキサン

$\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン

からなる混合物をホモミキサーで10,000 rpmで予備攪拌した後、ホモジナイザーにより30 MPaの圧力で乳化、分散させた乳化液を入れ、80°Cで5時間加熱した後20°Cで放置し、48時間後に水酸化ナトリウム水溶液でこのラテックスのpHを7に中和して重合を

脱イオン水（以下単に水と略記）

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

ドデシルベンゼンスルホン酸

オクタメチルシクロテトラシロキサン

$\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン

からなる混合物をホモミキサーで10,000 rpmで予備攪拌した後、ホモジナイザーにより30 MPaの圧力で乳化、分散させた乳化液を入れ、80°Cで5時間加熱した後20°Cで放置し、48時間後に水酸化ナトリウム水溶液でこのラテックスのpHを7に中和して重合を完結し、重量平均粒子径150 nm、固形分37.5重量%であるポリオルガノシロキサンラテックス（A-2）を得た。

【0016】[小粒子合成ゴムラテックス（X-1）の製造] 温度計および攪拌機付き10 Lステンレス製オートクレーブに、下記各成分を仕込んだ。

硫酸第一鉄・七水塩

無水ピロリン酸ナトリウム

水

重合開始から30分後から、1,3-ブタジエンを7.4重量部と、スチレンモノマーを66.6重量部からなる混合物を3時間かけて滴下供給し、また、重合開始から1時間後、n-ドデシルメルカプタンを0.3重量部を圧入し、重合開始から10時間まで内温55°Cのまま重合を継続した。残存したブタジエンを水蒸気蒸留により除去した後に冷却し、固形分40.1重量%、重量平均

水

チル共重合体) 系樹脂の製造に利用できる。

#### 【0014】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、この実施例によって本発明はなんら制限されるものではない。

#### 【評価方法】

・重量平均粒子径、150 nm以下の残存小粒子量の測定

ラテックスを直接透過型電子顕微鏡にて観察し、粒子200~300個の粒子径を測定し、それらの平均粒子径を求めた。

【0015】[ポリオルガノシロキサン（A-1）の製造] 温度計および攪拌機付き5 Lガラス製反応器に、

400重量部

5.0重量部

1.0重量部

99.0

1.0重量部

完結し、重量平均粒子径65 nm、固形分19.5重量%であるポリオルガノシロキサンラテックス（A-1）を得た。

【ポリオルガノシロキサン（A-2）の製造】温度計および攪拌機付き5 Lガラス製反応器に、

150重量部

1.5重量部

0.6重量部

99.5重量部

0.5重量部

水 140重量部

オレイン酸ナトリウム 1.0重量部

ロジン酸カリウム 1.5重量部

ロンガリットC 0.2重量部

無水硫酸ナトリウム 0.2重量部

スチレンモノマー 2.6重量部

t-ドデシルメルカプタン 0.2重量部

窒素置換後、1,3-ブタジエンを23.4重量部を仕込み、内温を55°Cに昇温した後、下記各成分からなる水溶液を圧入して重合を開始した。

0.003重量部

0.2重量部

10重量部

粒子径75 nmである小粒子合成ゴムラテックス（X-1）を得た。

【0017】[小粒子合成ゴムラテックス（X-2）の製造] 温度計および攪拌機付き5 Lガラス製反応器に、下記各成分を仕込み、窒素雰囲気で攪拌下、内温を60°Cに昇温した。

200重量部

オレイン酸ナトリウム	1.0 重量部
アルケニルコハク酸ジカリウム	1.5 重量部
ロンガリット	0.2 重量部
デキストローズ	0.1 重量部
無水硫酸ナトリウム	0.1 重量部
硫酸第一鉄・七水塩	0.005 重量部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0.005 重量部
無水ピロリン酸ナトリウム	0.1 重量部

これに、下記各成分からなる混合物を180分かけて供給した。

アクリル酸-n-ブチル	99.4 重量部
メタクリル酸アリル	0.4 重量部
1,3-ブチレンジメタクリレート	0.2 重量部
クメンハイドロパー-オキシド	0.2 重量部

その後さらに、60分保持した後に冷却し、固形分3.0重量%、重量平均粒子径70nmである小粒子合成ゴムラテックス(X-2)を得た。

#### 【0018】[小粒子合成ゴムラテックス(X-3)の

水	100 重量部
オレイン酸ナトリウム	0.5 重量部
アルケニルコハク酸ジカリウム	0.8 重量部
ロンガリット	0.2 重量部
デキストローズ	0.1 重量部
無水硫酸ナトリウム	0.1 重量部
硫酸第一鉄・七水塩	0.005 重量部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0.005 重量部
無水ピロリン酸ナトリウム	0.1 重量部

また、別途、

アクリル酸-2-エチルヘキシル	99.4 重量部
メタクリル酸アリル	0.4 重量部
1,3-ブチレンジメタクリレート	0.2 重量部
クメンハイドロパー-オキシド	0.2 重量部
アルケニルコハク酸ジカリウム	0.7 重量部
オレイン酸ナトリウム	0.5 重量部

水

からなる混合物をホモミキサーで10,000rpmで予備攪拌した後、ホモジナイザーにより30MPaの圧力で乳化、分散させた単量体含有乳化液を調製した。この乳化液を反応器内に180分かけて供給し、その後さらに60分保持した後に冷却し、固形分33.2重量

水	100 重量部
オレイン酸ナトリウム	0.5 重量部
ラウロイルサルコシン酸ナトリウム	1.2 重量部
ロンガリット	0.2 重量部
デキストローズ	0.1 重量部
アクリル酸-n-ブチル	1.0 重量部

窒素置換後、1,3-ブタジエンを9.0重量部を仕込み

硫酸第一鉄・七水塩	0.003 重量部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0.001 重量部
無水ピロリン酸ナトリウム	0.1 重量部
水	10 重量部

%、重量平均粒子径85nmである小粒子合成ゴムラテックス(X-3)を得た。

【0019】[小粒子合成ゴムラテックス(X-4)の  
製造] 温度計および攪拌機付き5Lガラス製反応器に、下記各成分を仕込んだ。

水	190 重量部
オレイン酸ナトリウム	0.5 重量部
ラウロイルサルコシン酸ナトリウム	1.2 重量部
ロンガリット	0.2 重量部
デキストローズ	0.1 重量部
アクリル酸-n-ブチル	1.0 重量部

内温を45℃に昇温した。そして、

硫酸第一鉄・七水塩	0.003 重量部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0.001 重量部
無水ピロリン酸ナトリウム	0.1 重量部
水	10 重量部

からなる混合物を添加して重合を開始させ、内温を50℃に昇温した。その30分後から、アクリル酸-n-ブチルを44重量部と、1,3-ブタジエンを36重量部からなる混合物を2時間かけて滴下供給し、重合開始から8時間まで内温50℃のまま重合を継続した。固形分

ポリオルガノシロキサンラテックス(A-1、固形分として)

50重量部

水(ポリオルガノシロキサンラテックス中の水も含む) 320重量部

ロンガリット 0.3重量部

硫酸第一鉄・七水塩 0.005重量

部

エチレンジアミン四酢酸・二ナトリウム 0.010重量

部

オレイン酸カリウム 2.0重量部

を入れ、窒素雰囲気下で攪拌しながら60℃に昇温した。これに、

アクリル酸-n-ブチル 38.0重量部

メタクリル酸 12.0重量部

クメンハイドロバーオキシド 0.2重量部

からなる混合物を120分かけて供給し(内温60℃一定に制御)、終了後さらに120分間保持した後に冷却した。固形分24.8重量%、重量平均粒子径70nm、pH5.5である酸基含有重合体ラテックス(C-1)

1)を得た。

【0021】[実施例2] 酸基含有重合体ラテックス(C-2)

温度計および攪拌機付き5Lガラス製反応器に、

ポリオルガノシロキサンラテックス(A-1、固形分として)

20重量部

水(ポリオルガノシロキサンラテックス中の水も含む) 200重量部

ロンガリット 0.3重量部

硫酸第一鉄・七水塩 0.005重量

部

エチレンジアミン四酢酸・二ナトリウム 0.010重量

部

オレイン酸カリウム 2.0重量部

を入れ、窒素雰囲気下で攪拌しながら60℃に昇温した。これに、

アクリル酸-n-ブチル 65.0重量部

メタクリル酸 15.0重量部

クメンハイドロバーオキシド 0.3重量部

からなる混合物を120分かけて供給し(内温60℃一定に制御)、終了後さらに120分間保持した後に冷却した。固形分33.4重量%、重量平均粒子径65nm、pH5.3である酸基含有重合体ラテックス(C-1)

2)を得た。

【0022】[実施例3] 酸基含有重合体ラテックス(C-3)の製造

温度計および攪拌機付き5Lガラス製反応器に、

ポリオルガノシロキサンラテックス(A-1、固形分として)

75重量部

水(ポリオルガノシロキサンラテックス中の水も含む) 400重量部

ロンガリット 0.15重量部

硫酸第一鉄・七水塩 0.005重量

部

エチレンジアミン四酢酸・二ナトリウム 0.010重量

部

オレイン酸カリウム 2.0重量部

を入れ、窒素雰囲気下で攪拌しながら60℃に昇温し

た。これに、

アクリル酸-n-ブチル 16.0重量部

メタクリル酸  
クメンハイドロパーオキシド

からなる混合物を120分かけて供給し(内温60℃一定に制御)、終了後さらに120分間保持した後に冷却した。固形分20.1重量%、重量平均粒子径65nm、pH5.5である酸基含有重合体ラテックス(C-3)を得た。

**[0023] [実施例4] 酸基含有重合体ラテックス(C-4)の製造**

実施例1記載の例において、用いるポリオルガノシロキサンラテックスを(A-2)に変更した以外は同様にして調製し、固形分24.5重量%、重量平均粒子径120nm、pH6.1である酸基含有重合体ラテックス(C-4)を得た。

**[実施例5] 酸基含有重合体ラテックス(C-5)の製造**

水	200重量部
ロンガリット	0.3重量部
硫酸第一鉄・七水塩	0.005重量部
エチレンジアミン四酢酸・二ナトリウム	0.010重量部
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	3.0重量部
オレイン酸カリウム	2.0重量部
を入れ、窒素雰囲気下で攪拌しながら60℃に昇温した。これに、	
アクリル酸-n-ブチル	85.0重量部
メタクリル酸	15.0重量部
クメンハイドロパーオキシド	0.3重量部

からなる混合物を120分かけて供給し(内温60℃一定に制御)、終了後さらに120分間保持した後に冷却した。固形分33.0重量%、重量平均粒子径115nm、pH5.2である酸基含有重合体ラテックス(C-7)を得た。

**[比較例2] 酸基含有重合体ラテックス**

ポリオルガノシロキサンラテックス(A-1、固形分として)

水(ポリオルガノシロキサンラテックス中の水も含む)	97重量部
ロンガリット	600重量部
硫酸第一鉄・七水塩	0.05重量部
部	0.005重量
エチレンジアミン四酢酸・二ナトリウム	0.010重量
部	2.0重量部
オレイン酸カリウム	

これに、メタクリル酸を3.0重量部とクメンハイドロパーオキシドを0.05重量部からなる混合物を120分かけて供給し(内温60℃一定に制御)、終了後さらに120分間保持した後に冷却した。固形分14.1重量%、重量平均粒子径65nm、pH5.0である酸基含有重合体ラテックス(C-8)を得た。

**[0025] [実施例7] 攪拌機付きガラス製容器に、25℃にて、小粒子合成ゴムラテックス(X-1、固形分)を100重量部を仕込み、攪拌下、酸基含有重合体ラテックス(C-1)を2.0重量部を一括で添加し**

**11.0重量部**

**0.15重量部**

実施例1記載の例において、用いるアクリル酸-n-ブチルをアクリル酸-2-エチルヘキシルに変更した以外は同様にして調製し、固形分24.3重量%、重量平均粒子径70nm、pH5.7である酸基含有重合体ラテックス(C-5)を得た。

**[実施例6] 酸基含有重合体ラテックス(C-6)の製造**

実施例1記載の例において、用いるメタクリル酸をアクリル酸に変更した以外は同様にして調製し、固形分23.8重量%、重量平均粒子径75nm、pH5.2である酸基含有重合体ラテックス(C-6)を得た。

**[0024] [比較例1] 酸基含有重合体ラテックス(C-7)の製造**

温度計および攪拌機付き5Lガラス製反応器に、

水	200重量部
ロンガリット	0.3重量部
硫酸第一鉄・七水塩	0.005重量部
エチレンジアミン四酢酸・二ナトリウム	0.010重量部
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	3.0重量部
オレイン酸カリウム	2.0重量部
を入れ、窒素雰囲気下で攪拌しながら60℃に昇温した。これに、	
アクリル酸-n-ブチル	85.0重量部
メタクリル酸	15.0重量部
クメンハイドロパーオキシド	0.3重量部

**(C-8)の製造**

温度計および攪拌機付き5Lガラス製反応器に、下記各成分を入れ、窒素雰囲気下で攪拌しながら60℃に昇温した。

水(ポリオルガノシロキサンラテックス中の水も含む)	97重量部
ロンガリット	600重量部
硫酸第一鉄・七水塩	0.05重量部
部	0.005重量
エチレンジアミン四酢酸・二ナトリウム	0.010重量
部	2.0重量部
オレイン酸カリウム	

た。そのまま攪拌を30分継続し、重量平均粒子径320nmである肥大合成ゴムラテックスを得た。このゴムラテックスの150nm未満の残存小粒子は4重量%であった。

**[実施例8～15、比較例3、4]** 実施例7と同様にして、酸基含有共重合体ラテックスまたは小粒子合成ゴムラテックスを変更して実施し、その結果を表1に示した。

**[0026]**

**【表1】**

		酸基含有重合体ラテックス	小粒子合成ゴムラテックス	肥大化後重量平均粒子径(nm)	残存小粒子量(%)
実施例	7	(C-1)	(X-1)	320	4
	8	(C-2)		280	6
	9	(C-3)		340	2
	10	(C-4)		260	8
	11	(C-5)		350	1
	12	(C-6)		270	9
	3	(C-7)		310	21
比較例	4	(C-8)	(X-2)	160	65
	13	(C-1)		310	3
実施例	14			300	6
	15	(X-4)	330	5	

【0027】以上のことから明らかなように、本実施例の酸基含有重合体ラテックスを用いることによって、容易に残存小粒子の少ない肥大化成ゴムラテックスを得ることが可能になる。対して、本発明の要件を満たさない酸基含有重合体ラテックスを用いた場合には、残存小粒子が多くなったり、肥大化そのものが進行しなくなる。

#### 【0028】

【発明の効果】本発明の酸基含有重合体ラテックスを適用することにより、容易に残存小粒子の低減された合成ゴムラテックスを得ることができ、またこのようにして得られた合成ゴムラテックスは、ゴム変性スチレン系樹脂等の製造に好適である。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

F I

マークド (参考)

C 0 8 L 33:02)

C 0 8 L 33:02)

F ターム(参考) 4J002 AC031 AC061 AC071 AC081  
AC091 BB151 BC073 BG013  
BG041 BG043 BG053 BG103  
CP032 HA07  
4J011 KA04 KA07 KB08 PA99 PC02  
PC06  
4J100 AB02R AB03R AG69R AJ01P  
AJ02P AJ08P AL03Q AL04Q  
AL66R AL75R AM02R AQ21R  
BA08R BC43R CA04 CA05  
EA07 FA02 FA20 GC19